



<p>(51) 国際特許分類 C08G 63/66, C08L 67/02, B32B 1/02, 27/36, B29C 49/08, 49/64</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/31050</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月28日(28.08.97)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00427</p> <p>(22) 国際出願日 1997年2月18日(18.02.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/33936</td> <td>1996年2月21日(21.02.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/96981</td> <td>1996年4月18日(18.04.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/206289</td> <td>1996年8月6日(06.08.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中町浩司(NAKAMACHI, Koji)(JP/JP) 神谷昌宏(KOUYA, Masahiro)(JP/JP) 平岡章二(HIRAOKA, Shoji)(JP/JP) 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP)</p>		特願平8/33936	1996年2月21日(21.02.96)	JP	特願平8/96981	1996年4月18日(18.04.96)	JP	特願平8/206289	1996年8月6日(06.08.96)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CA, CN, MX, US, 欧州特許 (DE, ES, FR, GB, IT).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/33936	1996年2月21日(21.02.96)	JP									
特願平8/96981	1996年4月18日(18.04.96)	JP									
特願平8/206289	1996年8月6日(06.08.96)	JP									
<p>(54)Title: POLYESTER, POLYESTER COMPOSITION, POLYESTER LAMINATE, AND PROCESS FOR PRODUCING BIAXIALLY STRETCHED POLYESTER BOTTLES</p> <p>(54)発明の名称 ポリエステル、ポリエステル組成物、ポリエステル積層体ならびにポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A novel polyester (a first polyester [A]) comprising dicarboxylic constituents units derived from at least one dicarboxylic acid selected among terephthalic, isophthalic, and naphthalenedicarboxylic acids and diol constituent units derived from diols comprising ethylene glycol and polyalkylene glycols having an alkylene chain of 2 to 10 carbon atoms, the proportion of the polyalkylene glycol constituent units being 0.001 to 10 % by weight based on the diol constituent units. The first polyester [A] has an excellent rate of crystallization and, when used either alone or in combination with other polyester(s) and/or other polymer(s), i.e., as a composition, is suitable for the production of moldings having excellent gas barrier properties, transparency, and heat resistance, for example, films, sheets, laminates, preforms, and bottles. A polyester composition comprising 1 to 99 % by weight of the first polyester [A] and 1 to 99 % by weight of another polyester [B], a polyamide and/or a polyolefin. A polyester laminate having a multi-layer structure comprising a resin layer of the first polyester [A] or the composition and a resin layer of another polyester [B], a polyamide and/or a polyolefin. A process for producing biaxially stretched polyester bottles comprising the steps of preparing a preform from the first polyester [A], the composition, or the laminate, heating the preform, subjecting the heated preform to biaxial stretch blow molding to prepare stretched bottles, and holding the bottles within a mold at a temperature of 100 °C or above.</p>											

(57) 要約

本発明に係る新規なポリエステル（第1ポリエステル[A]）は、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールおよび炭素原子数2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールからなるジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、ポリアルキレングリコール構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001～10重量%である。この第1ポリエステル[A]は優れた結晶化速度を有し、単独で、または別のポリエステルおよび／または他のポリマーとの組成物として、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れた成形体、たとえばフィルム、シート、積層体、プリフォーム、ボトル等の製造に好適である。本発明のポリエステル組成物は、該第1ポリエステル[A]：1～99重量%と、別のポリエステル[B]、ポリアミドおよび／またはポリオレフィン：1～99重量%とからなり、本発明のポリエステル積層体は、該第1ポリエステル[A]または該組成物の樹脂層と、別のポリエステル[B]、ポリアミドおよび／またはポリオレフィンの樹脂層との多層構造を有しており、本発明の二軸延伸ボトルの製造方法は、該第1ポリエステル[A]、該組成物または該積層体からプリフォームを製造し、加熱後、二軸延伸ブロー成形して延伸ボトルを成形し、延伸ボトルを100℃以上の温度の金型内で保持することからなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モロッコ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリエステル、ポリエステル組成物、ポリエステル積層体ならびにポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法

技術分野

本発明は、新規なポリエステル、ポリエステル組成物、ポリエステル積層体およびポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法に関し、さらに詳しくは、結晶化速度が速く、かつガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたポリエステルおよびポリエステル組成物、このポリエステルからなるプリフォーム、二軸延伸ボトルおよび積層体ならびにガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルは、ガスバリアー性、透明性および機械的強度に優れるため、ボトルなどの容器として広く利用されている。特にポリエチレンテレフタレートを二軸延伸ブロー成形して得られるボトルは、透明性、機械的強度、耐熱性、およびガスバリアー性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器（PETボトル）として広く用いられている。このようなボトルは、一般的に、飽和ポリエステルの射出成形して口栓部と胴部とを有するプリフォームを成形し、次いでこのプリフォームを所定形状の金型に挿入し、延伸ブロー成形して

胴部を延伸して、口栓部と延伸された胴部を有するボトルとすることにより製造されている。

このようなポリエステル製ボトル、特にジュースなどの飲料用途に用いられるポリエステル製ボトルでは、内容物の加熱殺菌処理に対応しうる耐熱性が要求されるため、通常ブロー成形後にさらにボトルを熱処理（ヒートセット）して耐熱性を向上させている。

ところが上記のようにして得られるポリエステル製ボトルでは、口栓部は未延伸であり、延伸された胴部と比較すると機械的強度および耐熱性に劣っている。このため通常ブロー成形前にプリフォームの口栓部を加熱・結晶化するか、あるいはブロー成形により得られたボトルの口栓部を加熱・結晶化して、口栓部の機械的強度、耐熱性などを向上させている。

ところで、近年ポリエステル樹脂（特にポリエチレンテレフタレート）から製造されるボトルは小型化する傾向にあるが、このような小型ボトルの場合、単位容量当りのボトル胴部と接する面積が大きくなるため、ガス損失あるいは外部からの酸素の透過による内容物への影響が顕著となり、内容物の保存期間が低下することとなる。このため従来よりもガスバリアー性に優れるポリエステル製ボトルの出現が望まれている。

また、近年ポリエステル樹脂（特にポリエチレンテレフタレート）から製造されるボトルの製造時間を短縮し、生産性を向上することが求められている。ボトルの製造時間を短縮する方法としては、口栓部の結晶化時間、ボトルのヒートセット時間を短縮する方法が有効である。

しかしながら一般に口栓部の結晶化時間、ボトル胴部のヒートセット時間を短縮すると、得られるボトルの機械的強度および耐熱性などが低下する。このため口栓部の結晶化時間、ボトル胴部のヒートセット時間を短時間で行うには結晶化速度の大きいポリエステルを用いる必要がある。このような結晶化速度の大きいポリエステルとしては、原料ポリエステルとリプロポリエステルとからなるポリエステル樹脂組成物が知られている。ここで「原料ポリエステル」とは、ジカルボン酸とジオールとから製造され、加熱溶融状態で成形機を通過させてボトル、プリフォームなどに成形された履歴がないポリエステルのいい、「リプロポリエステル」とは、このような原料ポリエステルの少なくとも1回以上加熱溶融状態で成形機を通過させ、得られたポリエステル成形体を粉砕して得られるポリエステルをいう。

しかしながらこのポリエステル樹脂組成物は、結晶化速度が速く加熱結晶化を短時間で行うことができるが、一方得られるボトルの透明性が低下してしまうという問題点があった。

このため加熱結晶化速度が速く、かつ透明性およびガスバリア性に優れたボトル等の成形体を得られるようなポリエステルの出現が望まれているとともに、このようなポリエステルからなるプリフォームおよび二軸延伸ボトルならびにこのようなポリエステルを用いたポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法の出現が望まれている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、結晶化速度が速く、かつガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたポリエステルおよびポリエステル組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、上記のようなポリエステルからなるプリフォームおよびガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れた二軸延伸ボトルおよびポリエステル積層体を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたボトルを製造しうるようなポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法、ならびにガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたボトルを生産性よく製造することができるようなポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る新規なポリエステル（第1ポリエステル〔A〕）は、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、

エチレングリコールおよび炭素原子数2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールからなるジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、

前記ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001～10重量%の範囲にあることを特徴としている。

本発明に係るポリエステル組成物は、

上記のような第1ポリエステル[A]：1～99重量%と、
テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールを含むジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、

ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001重量%未満である第2ポリエステル[B]：1～99重量%とからなることを特徴としている。

本発明に係るプリフォームおよび二軸延伸ボトルは、上記のような第1ポリエステル[A]からなることを特徴としている。

本発明に係るポリエステル積層体は、

上記のような第1ポリエステル[A]または本発明のポリエステル組成物からなる第1樹脂層[I]と、

[II] (a)上記のような第2ポリエステル[B]、(b)ポリアミド、(c)ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる第2樹脂層とが積層された多層構造を有することを特徴としている。

本発明に係る二軸延伸ボトルの製造方法は、

前記第1ポリエステル[A]、ポリエステル組成物またはポリエステル積層体から、プリフォームを製造し、次いでこのプリフォームを加熱後、二軸延伸ブロー成形して延伸ボトルを成形し、さらにこの延伸ボトルを100℃以上の温度の金型内で保持することを特徴としている。

以上のような製造方法では、二軸延伸ブロー成形前に、プリフォーム口栓部を加熱結晶化してもよく、また二軸延伸ブロー成形後に、ボトル口栓部を加熱結晶化してもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るポリエステル（第 1 ポリエステル [A]）、該ポリエステルからなるプリフォームおよび二軸延伸ボトル、ポリエステル組成物、ポリエステル積層体ならびにポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法について具体的に説明する。

第 1 ポリエステル [A]

本発明に係る新規な第 1 ポリエステル [A] は、

テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、

エチレングリコールおよび炭素原子数 2 ～ 10 のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールからなるジオールから誘導されるジオール構成単位からなり、

前記ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して 0.001 ～ 10 重量 % の範囲にある。

以下、ジカルボン酸構成単位およびジオール構成単位について説明する。

第 1 ポリエステル [A] におけるジカルボン酸構成単位

ジカルボン酸構成単位は、テレフタル酸、イソフタル酸およびナ

フタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸またはそのエステル誘導体（たとえば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど）から誘導される構成単位を主たる成分としている。

(1)本発明における好ましい第1の態様では、ジカルボン酸構成単位として、テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分としている。

このジカルボン酸構成単位は、テレフタル酸またはそのエステル誘導体以外のジカルボン酸から誘導される構成単位を15モル%以下の量で含有していてもよい。

このようなテレフタル酸以外のジカルボン酸として具体的には、

ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；

コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸類；

シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸類などが挙げられる。

これらのテレフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体であってもよい。またこれらは、2種以上の組合わせであってもよい。

(2)本発明における好ましい第2の態様では、ジカルボン酸構成単位として、テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、イソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有している。

この第1ポリエステル中のイソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位は、ジカルボン酸構成単位に対して1～15重量%、好ましくは2～12重量%、より好ましくは4～10重量%の範囲にあることが望ましい。このような範囲でイソフタル酸から誘導される構成単位を含有する第1ポリエステルは、成形時の熱安定性とガスバリアー性が優れている。

ジカルボン酸構成単位は、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらのエステル誘導体以外のジカルボン酸から誘導される構成単位を15モル%以下の量で含有していてもよい。

テレフタル酸およびイソフタル酸以外のジカルボン酸として具体的には、

0-フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；

コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸類；

シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸類などが挙げられる。

これらのテレフタル酸およびイソフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体であってもよい。またこれらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

(3)本発明における好ましい第3の態様では、ジカルボン酸構成単位はナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、必要に応じてテレフタル酸、イソフタル酸またはそれらのエステル誘導体から誘導される構成単位

を含有している。

この第1ポリエステル中のナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位は、ジカルボン酸構成単位に対して55～100重量%、好ましくは75～100重量%、より好ましくは85～99重量%の範囲にあることが望ましい。このような範囲でナフタレンジカルボン酸から誘導される構成単位を含有する第1ポリエステルは、成形時の熱安定性とガスバリアー性が優れている。

ジカルボン酸構成単位は、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸またはそれらのエステル誘導体以外のジカルボン酸から誘導される構成単位を15モル%以下の量で含有していてもよい。

ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸以外のジカルボン酸として具体的には、

0-フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；

コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸類；

シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸類などが挙げられる。

これらのナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体であってもよい。またこれらは2種以上の組合わせであってもよい。

第1ポリエステル [A] におけるジオール構成単位

ジオール構成単位は、エチレングリコールから誘導される構成単位を主たる成分とし、炭素原子数が2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールから誘導される構成単位を特定の割合で含有している。

ポリアルキレングリコール

ジオール構成単位を形成する炭素原子数2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールは、従来公知のポリアルキレングリコールであり、このようなポリアルキレングリコールは、炭素数2～10のアルキレングリコールを、公知の方法により重縮合させて得られる。

このポリアルキレングリコールは、重合度(n)が5～50、好ましくは10～45の範囲にあることが好ましい。またこのようなポリアルキレングリコールの分子量は100～10000、好ましくは200～5000、特に500～3000の範囲にあることが望ましい。

このようなポリアルキレングリコールとして、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリオクタメチレングリコールなどが挙げられ、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。

本発明では、第1ポリエステル中のポリアルキレングリコールから誘導される構成単位は、ジオール構成単位に対して0.001～10重量%、好ましくは0.01～8重量%、より好ましくは0.1～6重量%、特に好ましくは1～4重量%の範囲にあることが望ましい。

ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の量が 0.001 重量%未満であると、ポリエステルのガスバリアー性や昇温結晶化速度の向上が充分でないことがあり、一方 10 重量%を超えると、ポリエステルの透明性、成形時の熱安定性、ガスバリアー性が充分でないことがある。

他のジオール

ジオール構成単位は、エチレングリコールおよび炭素原子数が 2～10 のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコール以外のジオールから誘導される構成単位を 15 モル%以下の量で含有していてもよい。

エチレングリコールおよびポリアルキレングリコール以外のジオールとしては、具体的には、

ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール（プロパンジオール）、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール類；

シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール類；

ビスフェノール類、ヒドロキノンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

これらのジオールは、そのエステル誘導体であってもよい。またこれらのジオールは、2 種以上の組合わせであってもよい。

本発明に係る第 1 ポリエステル [A] は、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロー

ルプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の割合で含んでいてもよい。

本発明に係る第1ポリエステル[A]は、上記のようなジカルボン酸とジオールとから従来公知の製造方法により製造することができる。たとえば、前記ジカルボン酸と前記ジオールとを直接エステル化反応するか、または、前記ジカルボン酸としてアルキルエステルを用いる場合は、このアルキルエステルとジオールとをエステル交換反応し、その後減圧下に加熱して余剰ジオール成分を除去する溶融重縮合反応を行うことにより第1ポリエステル[A]を製造することができる。

これらの反応は公知の触媒の存在下に行うことができる。エステル交換反応触媒として具体的には、マグネシウム、マンガン、チタン、亜鉛、カルシウム、コバルト等の化合物を挙げることができ、また重縮合触媒として具体的には、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等の化合物を用いることができる。

このようなエステル交換反応触媒および重縮合触媒の添加量は、反応性、ポリエステルの耐熱性を損なわない限りにおいて任意であってよい。

また、重縮合工程にはリン系化合物を安定剤として添加してもよい。リン系化合物としては具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリステシルホスファイト、ト

リスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等の酸性リン酸エステル、およびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物を挙げることができる。

重縮合反応では、重縮合触媒は、ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で 0.005～0.2 モル％、好ましくは 0.001～0.1 モル％の量で存在していることが望ましい。

この重縮合工程で得られる第 1 ポリエステル [A] は、通常、熔融押出されて粒状（チップ状）に成形される。

上記のような方法により得られるポリエステルの極限粘度 [IV] は、0.40～1.0 dl/g、好ましくは 0.50～0.90 dl/g であることが望ましい。

本発明では、この重縮合工程で得られる第 1 ポリエステル [A] をさらに固相重縮合させてもよい。たとえば上記で得られたチップ状ポリエステルを 160℃～融点未満の温度、好ましくは 170～220℃の温度で 8～40 時間、好ましくは 15～30 時間固相重合させることができる。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造は、バッチ式、半連続式のいずれでも行うことができる。

このような第 1 ポリエステル [A] は、実質上線状であり、このことは該第 1 ポリエステル [A] が、o-クロロフェノールに溶解することによって確認される。

本発明に係る第 1 ポリエステル [A] は、o-クロロフェノール中

で25℃で測定される極限粘度[IV]が、通常0.3～1.5 dl/g、好ましくは0.5～1.5 dl/gであることが望ましい。

第1ポリエステル[A]は、昇温半結晶化時間が、10～200秒、好ましくは20～120秒の範囲にあることが望ましい。なお昇温半結晶化時間は、後述のように測定される。

本発明に係る第1ポリエステル[A]は、必要に応じて、通常ポリエステルに添加される添加剤、たとえば着色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤などの添加剤を含有していてもよい。

本発明に係る第1ポリエステル[A]は、プリフォーム、ボトル、(延伸)フィルムなどの種々の成形体材料として用いることができる。

このような本発明に係る第1ポリエステル[A]は結晶化速度が速いので、たとえばボトルを成形する場合には、プリフォームの口栓部またはボトルの口栓部を加熱・結晶化する時間を短くすることができ、口栓部の機械的強度および耐熱性に優れたボトルを効率的に製造することができる。

プリフォームおよびボトル

本発明に係るプリフォームは、上記のような第1ポリエステル[A]をたとえば射出成形、押出成形することにより得られる。

本発明に係るボトルは、上記のようなプリフォームを二軸延伸ブロー成形したのち、ヒートセットすることにより得られる。このようなボトルは、プリフォームの口栓部の加熱・結晶化をした後、二軸延伸ブロー成形して得られたボトルでもよく、プリフォーム口栓

部の加熱・結晶化を行わずに二軸延伸ブロー成形を行ってボトルを製造したのち、ボトルの口栓部を加熱・結晶化して得られたボトルでもよい。

本発明に係るボトル胴部の炭酸ガス透過係数は、通常 $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $15 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。

なお特に、ジカルボン酸構成単位が、テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とする第1ポリエステル[A]からなるボトルでは、炭酸ガス透過係数が $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

またジカルボン酸構成単位が、テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、イソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有する第1ポリエステル[A]からなるボトルでは、炭酸ガス透過係数が $15.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

さらにジカルボン酸構成単位がナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、必要に応じてテレフタル酸、イソフタル酸またはそれらのエステル誘導体から誘導される構成単位を含有する第1ポリエステル[A]からなるボトルでは、炭酸ガス透過係数が $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

ポリエステル組成物

次に、本発明に係るポリエステル組成物について説明する。

本発明に係るポリエステル組成物は、

テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールおよび炭素原子数2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールからなるジオールから誘導されるジオール構成単位からなり、

前記ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001～10重量%の範囲にある第1ポリエステル[A]：1～99重量%と、

テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、

エチレングリコールを含むジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、

ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合がジオール構成単位に対して0.001重量%未満である第2ポリエステル[B]：1～99重量%とからなる。

第1ポリエステル[A]

第1ポリエステル[A]は前記と同様のものが挙げられる。

第2ポリエステル[B]

次に、第2ポリエステル[B]について説明する。

第2ポリエステル[B]は、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種

のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールを含むジオールから誘導される構成単位とからなり、

ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001重量%未満である。

このような第2ポリエステル[B]として以下のようなポリエステルが挙げられる。

(i)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導されるジオール構成単位とからなるポリエチレンテレフタレート。

このようなポリエチレンテレフタレート(i)は、20モル%未満の量で他のジカルボン酸および／または他のジオールから誘導される構成単位を含んでいてもよい。

他のジカルボン酸としては、具体的に、イソフタル酸、o-フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

他のジオールとしては、具体的に、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ポリアルキレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類；ヒドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

(ii)ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導されるジオール構成単位とからなるポリエチレンナフタレート。

このようなポリエチレンナフタレート(ii)は、40モル%未満の量で他のジカルボン酸および／または他のジオールから誘導される構成単位を含んでいてもよい。

他のジカルボン酸としては、具体的に、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジブロモテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸；グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

他のジオールとしては、具体的に、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ポリアルキレングリコール、p-キシレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、p,p-ジフェノキシスルホン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(p- β -ヒドロキシエトキシフェノール)プロパン、p-フェニレンビス(ジメチルシロキサン)、グリセリンなどが挙げられる。

(iii)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、イソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有するジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導されるジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

イソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(iii)中のジカルボン酸構成単位に対して0.5～15モル%、好ましくは0.5～10モル%の範囲にあることが望ましい。

(iv)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有するジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導されるジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(iv)中のジカルボン酸構成単位に対して0.5～20モル%、好ましくは0.5～10モル%の範囲にあることが望ましい。

(v)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、アジピン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有するジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導されるジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

アジピン酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位は、

共重合ポリエステル(v)中のジカルボン酸構成単位に対して0.5～15モル%、好ましくは0.5～10モル%の範囲にあることが望ましい。

(vi)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導される構成単位を主たる成分とし、ジエチレングリコールから誘導される構成単位を特定の割合で含有するジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

ジエチレングリコールから誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(vi)中のジオール構成単位に対して、通常0.5～5重量%、好ましくは1.0～3.0重量%の範囲にあることが望ましい。

(vii)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導される構成単位を主たる成分とし、ネオペンチルグリコールから誘導される構成単位を特定の割合で含有するジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

ネオペンチルグリコールから誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(vii)中のジオール構成単位に対して、1～30重量%、好ましくは5～15重量%の範囲にあることが望ましい。

(viii)テレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールから誘導される構成単位を主たる成分とし、シクロヘキサンジメタノールから誘導される構成単位を特定の割合で含有するジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

シクロヘキサンジメタノールから誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(viii)中のジオール構成単位に対して、1～30重量%、好ましくは5～15重量%の範囲にあることが望ましい。

(ix)イソフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を主たる成分とし、必要に応じてテレフタル酸またはそのエステル誘導体から誘導される構成単位を特定の割合で含有するジカルボン酸構成単位と、

ジヒドロキシエトキシレゾールから誘導される構成単位とエチレングリコールから誘導される構成単位とを含むジオール構成単位とからなる共重合ポリエステル。

イソフタル酸から誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(ix)中のジカルボン酸構成単位に対し、20～100重量%、好ましくは50～98重量%の範囲にあることが望ましい。

また、ジヒドロキシエトキシレゾールから誘導される構成単位は、共重合ポリエステル(ix)中のジオール構成単位に対して5～90モル%、好ましくは10～85モル%の範囲にあることが望ましい。

上記共重合ポリエステル(ix)中に、少なくとも3個のヒドロキシ基を有する多官能ヒドロキシ化合物から誘導される構成単位が、ジカルボン酸構成単位100モル部に対して0.05～1.0モル部、好ましくは0.1～0.5モル部の量で存在していることが望ましい。

上記共重合ポリエステル(iii)～(ix)には、上記のようなジカルボン酸およびジオール以外に、得られる共重合ポリエステル(iii)～(ix)の特性を損なわない範囲、たとえば1モル%以下の量で他の

ジカルボン酸および／または他のジオールから誘導される構成単位を含んでいてもよい。

他のジカルボン酸としては、*o*-フタル酸、2-メチルテレフタル酸などが挙げられ、他のジオールとしては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。

このような本発明において用いられる第2ポリエステル[B]は、トリメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から導かれる構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

この第2ポリエステル[B]は、ベンゾイル安息香酸、ジフェニルスルホンモノカルボン酸、ステアリン酸、メトキシポリエチレングリコール、フェノキシポリエチレングリコールなどの単官能化合物から導かれる構成単位を2モル%以下の量で含んでいてもよい。

また、第2ポリエステル[B]の示差走査型熱量計(DSC)で10℃/分の速度で昇温した際の昇温結晶化温度(T_c)は、通常150℃以上であり、好ましくは160～230℃、より好ましくは170～220℃の範囲にあることが望ましい。

ここに記載したポリエステルの昇温結晶化温度(T_c)は次の方

法によって測定される。すなわち、パーキンエルマー社製 D S C - 2 型走差型熱量計を用いて、約 1 4 0 °C で約 5 mmH g の圧力下約 5 時間以上乾燥した飽和ポリエステル樹脂チップの中央部から採取された試料約 1 0 m g の薄片を、液体用アルミニウムパン中に窒素雰囲気下に封入して測定する。測定条件は、まず室温より急速昇温して 2 9 0 °C で 1 0 分間溶融保持したのち室温まで急速冷却し、その後 1 0 °C / 分の昇温速度で昇温する際に検出される発熱ピークの頂点温度を求める。

このような第 2 ポリエステル [B] の極限粘度 (IV : o - クロロフェノール中 2 5 °C で測定した値) は、通常 0 . 5 ~ 1 . 5 dl / g 、好ましくは 0 . 6 ~ 1 . 2 dl / g であることが望ましい。

上記のような第 2 ポリエステル [B] は、従来公知の製造方法によって製造することができる。

また、上記のような第 2 ポリエステル [B] は、2 種以上の第 2 ポリエステルをブレンドして用いてもよく、たとえば、

ポリエチレンテレフタレート (i) とポリエチレンナフタレート (ii) とのブレンド、

ポリエチレンテレフタレート (i) と少なくとも 1 種の共重合ポリエステル (iii) ~ (ix) とのブレンド、

2 種以上の共重合ポリエステル (iii) ~ (ix) のブレンドなどが挙げられる。

このようなブレンドのうち、ポリエチレンテレフタレート (i) と共重合ポリエステル (iii) とをブレンドしてなるポリエステル、ポリエチレンテレフタレート (i) と共重合ポリエステル (ix) とをブレ

ンドしてなるポリエステルなどが好ましく使用される。

本発明に係るポリエステル組成物は、上記のような

第 1 ポリエステル [A] が 1 ～ 99 重量%、好ましくは 1 ～ 50 重量%、より好ましくは 2 ～ 25 重量%と、

第 2 ポリエステル [B] が 99 ～ 1 重量%、好ましくは 99 ～ 50 重量%、より好ましくは 98 ～ 75 重量%とからなる。

ポリエステル組成物中、第 1 ポリエステル [A] の量が上記範囲内であれば、ポリエステル組成物のガスバリアー性および昇温結晶化速度が充分に向上し、かつ成形時の熱安定性が低下することもない。

本発明に係るポリエステル組成物は、昇温半結晶化時間が、10 ～ 400 秒、好ましくは 60 ～ 300 秒の範囲にあることが望ましい。なお、昇温半結晶化時間は、後述のように測定される。

本発明に係るポリエステル組成物は、上記第 1 ポリエステル [A] と第 2 ポリエステル [B] とから、任意の調製方法によって調製することができる。

たとえば、第 1 ポリエステル [A] と第 2 ポリエステル [B] とをタンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどの混合機で直接混合して熔融混練する方法、

また予め第 1 ポリエステル [A] と第 2 ポリエステル [B] とを熔融混練して第 1 ポリエステル [A] を高濃度を含むマスターバッチを調製しておき、このマスターバッチを第 2 ポリエステル [B] に適宜配合する方法などによりポリエステル組成物を調製することができる。

上記のような本発明に係るポリエステル組成物は、必要に応じて、通常ポリエステルに添加される添加剤、たとえば着色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤を含有していてもよい。このような添加剤は、予めこれら添加剤とポリエステル組成物とから調製されたマスターバッチとしてポリエステル組成物にブレンドされていてもよい。

本発明に係るポリエステル組成物は、透明性が良好でガスバリアー性に優れているため、プリフォーム、ボトル、(延伸)フィルム、シートなどの種々の成形体の材料として用いることができる。

このような本発明に係るポリエステル組成物は、結晶化速度が速いので、たとえばボトルを成形する場合には、プリフォームの口栓部またはボトルの口栓部を加熱・結晶化する時間を短くすることができ口栓部の機械的強度および耐熱性に優れたボトルを効率よく製造することができる。

ポリエステル積層体

本発明に係るポリエステル積層体は、

前記のような第1ポリエステル〔A〕、または本発明のポリエステル組成物からなる第1樹脂層と、

(a)前記のような第2ポリエステル〔B〕、(b)ポリアミド、(c)ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる第2樹脂層とが積層された多層構造を有している。

第2樹脂層

第2樹脂層は、(a)第2ポリエステル〔B〕、(b)ポリアミド、

(c)ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる。

以下、各樹脂について説明する。

(a)第2 ポリエステル [B]

(a)第2 ポリエステル [B] としては、前記ポリエステル組成物において説明したものが用いられる。

(b)ポリアミド

(b)ポリアミドとしては、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー10、ナイロンー12、ナイロンー46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、ナイロンー6が特に好ましい。このようなポリアミドは、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

このようなポリアミドは、従来公知の製造方法によって製造することができる。

(c)ポリオレフィン

(c)ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体などのオレフィン共重合体などを挙げることができ、ポリエチレン、ポリプロピレンが特に好ましい。このようなポリオレフィンは、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

このようなポリオレフィンは、従来公知の製造方法によって製造することができる。

本発明では、第2樹脂層は上記(a)～(c)の樹脂のブレンド物から形成されていてもよい。

上記第1樹脂層および第2樹脂層は、必要に応じて、通常樹脂層に添加される添加剤、たとえば着色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤を含有していてもよい。

本発明に係るポリエステル積層体は、上記第1樹脂層と上記第2樹脂層が積層されている。このようなポリエステル積層体は、全肉厚に対して、第1樹脂層が5～30%、好ましくは5～20%、さらに好ましくは5～15%の厚さであり、第2樹脂層が70～95%、好ましくは80～95%、さらに好ましくは85～95%の厚さであることが望ましい。

また、本発明に係るポリエステル積層体には、上記第1樹脂層および第2樹脂層以外の第3層が積層されていてもよく、このような第3層としては、第1樹脂層を構成する樹脂と第2樹脂層を構成する樹脂との組成物層、耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤、染料、顔料、防曇剤、帯電防止剤等を含有させた層を表、裏、あるいは中間層として設けるか、あるいは、第1樹脂層と第2樹脂層とを接着させるための層、たとえば変性ポリオレフィン層など、ガラス、金属、紙からなる層などが挙げられる。

本発明に係る積層体は、上記のような樹脂を用いて従来公知の方法により製造することができる。

本発明に係る積層体を構成するポリエステルは、結晶化速度が速いので、たとえばボトルを成形する場合には、プリフォームの口栓部またはボトルの口栓部を加熱・結晶化する時間を短くすることが

可能であり、口栓部の機械的強度および耐熱性に優れたボトルを効率よく製造することができる。

本発明に係るポリエステル積層体がプリフォームまたはボトルである場合は、外周面層が第1樹脂層で形成されていることが好ましい。

さらに、本発明に係るポリエステル積層体がボトルである場合、ボトル胴部の炭酸ガス透過係数は $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $15.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが望ましい。

ポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法

次に、本発明に係るポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法について説明する。

本発明に係るポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法では、前記第1ポリエステル[A]、前記ポリエステル組成物、あるいは前記ポリエステル積層体からプリフォームを製造し、このプリフォームを加熱後、二軸延伸ブロー成形して延伸ボトルを成形し、さらにこの延伸ボトルを 100°C 以上の温度の金型内で保持して、二軸延伸ボトルを製造している。

プリフォームは、押出成形、射出成形などの従来公知の成形法により製造することができる。

ポリエステル積層体からなるプリフォームを製造する方法としては、たとえば、第1樹脂層を形成する第1ポリエステル[A]または本発明のポリエステル組成物と、第2樹脂層を形成する樹脂とを、

共押出成形して多層パイプを形成し、パイプの片端に底部加工を施し、他端に口栓部加工を施す方法、あるいは共インジェクション成形して多層プリフォームを形成する方法等が挙げられる。

製造されたプリフォームの外周面層は第1樹脂層で形成されていることが好ましい。またプリフォームの全肉厚に対して、第1樹脂層は5～30%、好ましくは5～20%、さらに好ましくは5～15%の厚さであり、第2樹脂層は70～95%、好ましくは80～95%、さらに好ましくは85～95%であることが望ましい。このようなプリフォームは、高延伸してボトル成形することが可能であるため、従来のプリフォームよりも全長が短くても良く、またプリフォームの直径も従来のプリフォームより小さくすることができる。

上記のような製造方法では、プリフォームを加熱する温度は、70～150℃、好ましくは80～140℃であることが望ましい。この際、プリフォームを外部および中空部から加熱し、熱源として赤外線源などを使用することができる。また中空部からの加熱はプリフォームを外部から加熱するのと同様に行うことが好ましい。

本発明では、二軸延伸ブロー成形する際の延伸倍率は、面積延伸倍率（縦延伸倍率×横延伸倍率）で6～15倍、好ましくは7～12倍であることが望ましい。

本発明では、得られた二軸延伸ボトルを、さらにヒートセットしてもよい。ヒートセットは、100～240℃、好ましくは110～220℃、特に好ましくは140～210℃の金型温度で、1秒以上、好ましくは3秒以上保持することにより行われることが望ま

しい。延伸ボトルは、ヒートセットすることにより、耐熱性およびガスバリアー性が向上する。

本発明では、二軸延伸ブロー成形する前に前記プリフォームの口栓部の加熱・結晶化をしてもよく、またプリフォームの口栓部を加熱・結晶化せずに二軸延伸ブロー成形した後に延伸ボトルの口栓部を加熱・結晶化してもよい。

プリフォームの口栓部の加熱・結晶化および延伸ボトルの口栓部の加熱・結晶化は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。この加熱・結晶化によってプリフォームの口栓部の結晶化度またはボトルの口栓部の結晶化度を $25 \sim 60\%$ 、好ましくは $25 \sim 50\%$ の範囲にすることが望ましい。

このようにして得られたポリエステル製二軸延伸ボトル胴部の炭酸ガス透過係数は、通常 $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $15.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが望ましい。また得られたポリエステル製二軸延伸ボトルのヘイズは通常 $1.0 \sim 2.0\%$ 、好ましくは $5 \sim 15\%$ の範囲にあることが望ましい。

本発明の方法によれば、ボトル胴部の透明性が低下することが少ないため、透明性、ガスバリアー性および耐熱性に優れたポリエステル製二軸延伸ボトルを製造することができる。

また本発明の方法によれば、プリフォーム口栓部またはボトル口栓部の加熱・結晶化を高速で行うことができるので、口栓部の加熱結晶化工程を含むボトルの成形サイクルを短くすることができ、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れたポリエステル製二軸延

伸ボトルを生産性よく製造することができる。

発明の効果

本発明に係る新規なポリエステルおよびポリエステル組成物は、優れた結晶化速度を有し、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れている。

本発明に係るプリフォームおよびボトルは、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れている。

本発明に係るポリエステル積層体は、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れている。またこのようなポリエステル積層体は、ボトルおよびプリフォームに好適である。

本発明に係る新規なポリエステル、ポリエステル組成物、またはポリエステル積層体から形成されたボトル、シートまたはフィルムは、水、ジュース、コーラ、炭酸飲料等の清涼飲料水用、醤油、ソース、ケチャップ等の調味料用、ワイン、酒、ウイスキー等のアルコール飲料用、バター、チーズ等の乳製品用、肉、魚等の包装・保存用、あるいは農薬またはガソリン用タンク、薬包装用に好適である。

本発明に係るポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法によれば、ガスバリアー性、透明性および耐熱性に優れ、口栓部の機械的強度および耐熱性に優れた二軸延伸ボトルを生産性よく製造することができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお実施例において、各特性は以下のように測定した。

固有粘度 (IV)

0-クロロフェノール溶媒を用いて 8 g / d l の試料溶液を調製し、25℃で測定した溶液粘度から算出した。

炭酸ガス透過係数 (ガスバリアー性)

ジーエルサイエンス株式会社製ガス透過率測定装置 GPM-250 を用いて、23℃、相対湿度 60% の条件下で測定した。

測定に使用したフィルムは、以下のようにして作製した。

延伸フィルム②：金型温度 290℃ のプレス成形機を用いて 0.1 mm 厚のフィルムを作製し、このフィルムを冷却金型温度 0℃ の条件で急冷して非晶フィルム①とした。次いで、この非晶フィルム①を該フィルムを形成するポリエステルのガラス転移温度 (T_g) よりも 15℃ 高い温度で 3 × 3 倍に同時二軸延伸を行い、延伸フィルム②とした。

ヒートセットフィルム③：前記延伸フィルム②を金枠に固定して 150℃ で 3 分間オーブン中でヒートセットを行い、ヒートセットフィルム③とした。

ヒートセットボトル④：シリンダ温度 280℃ の射出成形機を用いて金型温度 10℃ でプリフォームを成形し、次にこのプリフォームを該プリフォームを形成するポリエステルの T_g より 15℃ 高い温度で縦 3 倍、横 3 倍に逐次二軸延伸ブロー成形することによりボトルを作製し、さらにボトル胴部を 200℃ で 1 分間ヒートセット

してヒートセットボトル④を得た。このヒートセットボトル④から、胴部切片を切り出して測定に使用した。

透明性（ヘイズ値）

乾燥ポリマーから、シリンダー温度 280 °C の射出成形機を用いて金型温度 10 °C の条件で 5 mm 厚の角板を成形し、ASTM D 1003 の方法により成形物の透明性をヘイズ値で評価した。

半結晶化時間

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計（DSC）を使用して測定した。

乾燥ポリマーをサンプルパンに 10 mg 秤量し、290 °C で 5 分間加熱して熔融し、次いで 320 °C / 分の冷却速度で 50 °C まで急冷して 5 分間放置し、非晶性試料を作製する。この試料を 320 °C / 分の昇温速度で再び 140 °C まで加熱し、該温度に保持する。試料は、この温度で結晶化して時間－発熱曲線を与え、この時間－発熱曲線から総発熱量を求めた。総発熱量の 1 / 2 の熱量を生じるのに要する時間（秒）をもって半結晶化時間とした。

この半結晶化時間の短いものほど効率的に結晶化が進行し、ボトルの生産性が向上する。

ヒートセットボトル④の方法で得られたボトルについて、耐熱性および外観を下記のように評価した。

耐熱性の評価

上記のようにして得られた内容積が 1.5 リットルの二軸延伸ボトルを、40 °C、湿度 90 % の条件下に 1 週間放置した後、ボトル内に 90 °C の熱水を 10 分間充填して、充填前後の内容量を測定し

た。

充填前後の内容量から、収縮率（％）を次式により求めた。

$$\text{収縮率（％）} = \frac{\text{充填前の内容量（g）} - \text{充填後の内容量（g）}}{\text{充填前の内容量（g）}} \times 100$$

このようにして求めた収縮率（％）の値から、耐熱性を下記の基準で評価した。

○ … $0 \leq \text{収縮率（％）} < 0.5$

× … $0.5 \leq \text{収縮率（％）}$

ボトル外観

上記のようにして得られた内容積が 1.5 リットルの二軸延伸ボトルの下（底部側）から 83 mm の高さのボトル側面のヘイズを測定した。

このヘイズ値（％）から、ボトル外観を下記のように評価した。

○ … $0 \leq \text{ヘイズ値（％）} < 5$

× … $5 \leq \text{ヘイズ値（％）}$

実施例 1

(a) ジカルボン酸成分として (a-1) テレフタル酸 166 重量部と、
(b) ジオール成分として (b-1) エチレングリコール 68 重量部および (b-2) 平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 1.9 重量部とを用い、常法に従って固有粘度 [IV] が 0.775 dl / g のポリエステルを製造した。

得られたポリエステルのヘイズ、Tg、半結晶化時間、炭酸ガス

透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(b-3)平均分子量 2 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 1 と同様にして固有粘度 [IV] が 0.780 dl/g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、Tg、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(b-4)平均分子量 2 9 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 1 と同様にして固有粘度 (IV) が 0.778 dl/g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、Tg、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

(a)ジカルボン酸成分として(a-1)テレフタル酸 166 重量部と、
(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 68 重量部とを用い固有粘度 [IV] が 0.775 dl/g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、Tg、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

(a)ジカルボン酸成分として(a-1)テレフタル酸 166 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 8 . 5 重量部とを用い固有粘度[IV]が 0 . 7 7 6 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	(a) ジカルボン酸構成単位 (b) ジオール構成単位		ヘイズ (%)	T _g (°C)	半結晶 化時間 (秒)	炭酸ガス透過係数 (+2)			ボトル 耐熱性	ボトル 外観
	種類	量 (+1)				延伸 フィルム②	ヒートセット フィルム③	ヒートセット ボトル④		
実施例 1	(a-1) テレフタル酸	166	14.5	72	93	16.8	15.1	13.0	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-2) ポリテトラチレンジグリコール (Mw=1000)	1.9								
実施例 2	(a-1) テレフタル酸	166	17.4	71	92	18.8	16.2	14.4	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-3) ポリテトラチレンジグリコール (Mw=2000)	1.9								
実施例 3	(a-1) テレフタル酸	166	16.3	70	90	19.2	16.8	14.2	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-4) ポリテトラチレンジグリコール (Mw=2900)	1.9								
比較例 1	(a-1) テレフタル酸	166	9.4	76	202	22.8	18.0	15.4	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
比較例 2	(a-1) テレフタル酸	166	25.6	59	測定 不可	25.6	作製 不可	作製 不可	×	×
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-2) ポリテトラチレンジグリコール (Mw=1000)	8.5								

(+1): 重量部 (+2): cc・mm/m²・day・atm

実施例 4

(a)ジカルボン酸成分として(a-1)テレフタル酸 1 4 8 重量部および(a-2)イソフタル酸 1 6 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 7 7 5 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 5

実施例 4 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(b-3)平均分子量 2 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 4 と同様にして固有粘度 (IV) が 0 . 7 8 0 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 6

実施例 4 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(b-4)平均分子量 2 9 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 4 と同様にして固有粘度 (IV) が 0 . 7 7 8 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 7

(a)ジカルボン酸成分として(a-1)テレフタル酸 1 5 8 重量部および(a-2)イソフタル酸 8 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 7 7 5 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 2 に示す。

比較例 3

(a)ジカルボン酸成分として(a-1)テレフタル酸 1 3 3 重量部および(a-2)イソフタル酸 3 3 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 7 7 5 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 2 に示す。

表2

	ジカルボン酸構成単位 (a) ジオール構成単位		ヘイズ (%)	T _g (°C)	半結晶 化時間 (秒)	炭酸ガス透過係数 (※2)			ボトル 耐熱性	ボトル 外観
	種類	量 (※1)				延伸 フィルム②	ヒートセット フィルム③	ヒートセット フィルム④		
実施例 4	(a-1) テレフタル酸	148	7.2	68	301	11.3	11.0	9.87	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレングリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (MW=1000)	1.9								
実施例 5	(a-1) テレフタル酸	148	8.7	67	295	12.6	11.8	10.9	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレングリコール	68								
	(b-3) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (MW=2000)	1.9								
実施例 6	(a-1) テレフタル酸	148	8.2	66	289	12.9	12.2	10.8	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレングリコール	68								
	(b-4) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (MW=2900)	1.9								
実施例 7	(a-1) テレフタル酸	158	10.8	70	198	14.0	13.0	11.4	○	○
	(a-2) イソフタル酸	8								
	(b-1) エチレングリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (MW=1000)	1.9								
比較例 3	(a-1) テレフタル酸	133				作製 不可	作製 不可	作製 不可	×	×
	(a-2) イソフタル酸	33								
	(b-1) エチレングリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (MW=1000)	1.9								

(※1): 重量部 (※2): $\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

実施例 8

(a)ジカルボン酸成分として(a-3)ナフタレンジカルボン酸 1 9 8 重量部および(a-2)イソフタル酸 1 6 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 6 4 3 d l / g のポリエステル[A-1]を得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 9

実施例 8 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(b-3)平均分子量 2 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 8 と同様にして固有粘度 (IV) が 0 . 6 4 8 d l / g のポリエステル[A-2]を得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 1 0

実施例 8 において、(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコールに代えて、(B-4)平均分子量 2 9 0 0 のポリテトラメチレングリコールを用いた以外は、実施例 8 と同様にして固有粘度 (IV) が 0 . 6 4 8 d l / g のポリエステルの得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 1 1

(a)ジカルボン酸成分として(a-3)ナフタレンジカルボン酸 2 0 6 重量部および(a-2)イソフタル酸 8 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 6 2 2 d l / g のポリエステル[A-3]を得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 1 2

(a)ジカルボン酸成分として(a-3)ナフタレンジカルボン酸 2 1 4 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 . 9 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 6 1 3 d l / g のポリエステル[A-4]を得た。

得られたポリエステルのヘイズ、T g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 4

(a)ジカルボン酸成分として(a-3)ナフタレンジカルボン酸 2 1 4 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部および(b-2)平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 8 . 5 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0 . 6 7 3 d l / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルへのイズ、T_g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 5

(a)ジカルボン酸成分として(a-3)ナフタレンジカルボン酸 2 1 4 重量部と、

(b)ジオール成分として(b-1)エチレングリコール 6 8 重量部とを用い固有粘度 (IV) が 0.619 dl / g のポリエステルを得た。

得られたポリエステルのイズ、T_g、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を上記のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

表3

	ジカルボン酸構成単位 (a) ジカルボン酸 (b) ジオール構成単位		ヘイズ (%)	T _g (°C)	半結晶 化時間 (秒)	炭酸ガス透過係数 (※2)			ボトル 耐熱性	ボトル 外観
	種類	量 (※1)				延伸 率(%) ^②	ヒート シット 率(%) ^③	ヒート シット 率(%) ^④		
実施例 8	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	198	3.6	111	290	0.88	0.75	0.69	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=1000)	1.9								
実施例 9	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	198	3.9	110	278	0.91	0.78	0.70	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-3) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=2000)	1.9								
実施例 10	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	198	4.2	109	275	0.93	0.81	0.75	○	○
	(a-2) イソフタル酸	16								
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-4) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=2900)	1.9								
実施例 11	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	206	5.1	113	186	1.29	0.79	0.73	○	○
	(a-2) イソフタル酸	8								
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=1000)	1.9								
実施例 12	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	214	7.5	115	192	2.5	0.83	0.80	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=1000)	1.9								
	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	214								
比較例 4	(b-1) エチレンジグリコール	68	23.5	102	58	6.5	7.8	7.2	○	×
	(b-2) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(Mw=1000)	8.5								
	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	214								
	(b-1) エチレンジグリコール	68								
比較例 5	(a-3) ナフタレンジカルボン酸	214	7.6	120	450	4.3	2.8	2.4	○	○
	(b-1) エチレンジグリコール	68								

(※1): 重量部 (※2): $\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

実施例 1 3

実施例 8 のポリエステル[A-1]を第 1 ポリエステルとし、第 2 ポリエステル[B-1] (ポリエチレンテレフタレート、ジエチレングリコール含量;1.95重量%、極限粘度[IV]=0.835dl/g)とが、[A-1]:[B-1](重量比)で 5 : 9 5 になるようにポリエステル組成物を調製した。得られたポリエステル組成物を、溶融後射出成形して上記のような角板、フィルムおよびボトルを作成し、ヘイズ、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数、耐熱性およびボトル外観について評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 3 において、[A-1]:[B-1](重量比)が 1 0 : 9 0 になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 5

実施例 1 3 において、[A-1]:[B-1](重量比)が 1 5 : 8 5 になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 6

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、実施例 9 のポリエステル[A-2]を用いた以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。結果を表 4 に示す。

実施例 1 7

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、前記ポリエステル[A-2]を使用し、かつ[A-2]:[B-1](重量比)が 1 0 : 9 0 になるよう

にポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 8

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、[A-2]を使用し、かつ [A-2]:[B-1](重量比)が 1 5 : 8 5 になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 9

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、実施例 1 1 のポリエステル [A-3]を用いた以外は、実施例 1 3 と同様にした。結果を表 4 に示す。

実施例 2 0

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、[A-3]を使用し、かつ [A-3]:[B-1](重量比)が 1 0 : 9 0 になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 2 1

実施例 1 3 において、[A-1]の代わりに、実施例 1 2 のポリエステル [A-4]を使用し、かつ [A-4]:[B-1](重量比)が 1 0 : 9 0 になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例 1 3 と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表 4 に示す。

比較例 6

第 2 ポリエステル [B-1]を、溶融後射出成形して角板、フィルム

およびボトルを作成し、ヘイズ、半結晶化時間、炭酸ガス透過係数を測定した。結果を表4に示す。

比較例 7

実施例13において、[A-1]の代わりに、第2ポリエステル[B-2]（ポリエチレンテレフタレート、ジエチレングリコール含量；1.33重量％、極限粘度[IV]=0.775dl/g）を使用し、かつ[B-2]:[B-1]（重量比）が20：80になるようにポリエステル組成物を調製した以外は、実施例13と同様にして、ポリエステル組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。

表4

	[A] 第1ポリイソプレレン [B] 第2ポリイソプレレン		ヘイズ (%)	半結晶 化時間 (秒)	炭酸ガス透過係数 (※2)			ボトル 耐熱性	ボトル 外觀
		量 (※1)			延伸 7144②	ヒートセット 7144③	ヒートセット 7144④		
実施例 13	[A-1]	5	6.5	161	10.7	8.7	6.8	○	○
	[B-1]	95							
実施例 14	[A-1]	10	7.2	155	6.7	5.8	4.2	○	○
	[B-1]	90							
実施例 15	[A-1]	15	8.3	132	4.9	3.9	3.2	○	○
	[B-1]	85							
実施例 16	[A-2]	5	7.1	161	11.6	9.5	7.2	○	○
	[B-1]	95							
実施例 17	[A-2]	10	7.9	140	7.4	6.1	4.8	○	○
	[B-1]	90							
実施例 18	[A-2]	15	8.6	117	5.5	4.6	4.0	○	○
	[B-1]	85							
実施例 19	[A-3]	5	8.3	122	13.3	11.2	8.3	○	○
	[B-1]	95							
実施例 20	[A-3]	10	9.5	124	8.9	7.5	5.6	○	○
	[B-1]	90							
実施例 21	[A-4]	10	9.8	115	13.5	11.1	8.5	○	○
	[B-1]	90							
比較例 6	[B-1]	100	9.4	202	18.5	15.3	12.3	×	×
比較例 7	[B-1] [B-2]	80 20	17.8	156	18.8	16.1	12.4	×	×

(※1): 重量部 (※2): $\text{cc} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

実施例 2 2

第 1 樹脂層を形成するポリエステル[A-1]と、第 2 樹脂層を形成するポリエステル[B-1]（ポリエチレンテレフタレート、ジエチレングリコール含量：1.95重量%、固有粘度[IV]=0.835dl/g）とを、シリンダー温度 280℃の押出成形機を用いて熔融し、プリフォームの外周面から、[A-1]、[B-1]の順になるように二種二層ダイに供給して、[A-1]の厚みが 0.6 mm、[B-1]の厚みが 5.4 mm、合計肉厚が 6 mmの二層パイプを成形した。このときの冷却水の温度は 50℃であり、得られたパイプの外径は 22 mmであった。

得られたパイプを切取り、片端を加熱熔融させて底部加工を施し、さらに他端を同様に加熱熔融させて口栓部加工を行い、全長が 70 mmで、重量が 23 gであるプリフォームを得た。

このプリフォームを 100～130℃の延伸温度に加熱し、二軸延伸ブロー成形機を用いて、吹込圧力 25 kg/cm²でプリフォームを縦 3 倍、横 3 倍に逐次二軸延伸ブロー成形し、ボトルを作製した。得られたボトル胴部を 150℃で 1 分間ヒートセットを行った。

得られたボトルの半結晶化時間、炭酸ガス透過係数、耐熱性およびボトル外觀について評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 3

実施例 2 2 において、[A-1]の厚みが 0.9 mm、[B-1]の厚さが 5.1 mmになるようにプリフォームを形成した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 4

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-2]を使用した以

外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 5

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-2]を使用し、かつ[A-2]の厚みが 0.9 mm、[B-1]の厚さが 5.1 mmになるようにプリフォームを形成した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 6

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-3]を使用した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 7

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-3]を使用し、かつ[A-3]の厚みが 0.9 mm、[B-1]の厚さが 5.1 mmになるようにプリフォームを形成した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 8

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-4]を使用した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 2 9

実施例 2 2 において、[A-1]の代わりに前記[A-4]を使用し、かつ[A-4]の厚みが 0.9 mm、[B-1]の厚さが 5.1 mmになるようにプリフォームを形成した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを

作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 8

実施例 2 2 において、[A-1]を使用せずに、ポリエチレンテレフタレート[B-1]のみからなる厚さ 6 mmのプリフォームを形成した以外は、実施例 2 2 と同様にしてボトルを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

表 5

	組成	層構成 (mm)	半結晶 化時間 (秒)	炭酸ガス 透過係数 (*)	ボトル 耐熱性	ボトル 外観
実施例22	[A-1]	0.6	185	10.2	○	○
	[B-1]	5.4				
実施例23	[A-1]	0.9	162	6.5	○	○
	[B-1]	5.1				
実施例24	[A-2]	0.6	179	11.3	○	○
	[B-1]	5.4				
実施例25	[A-2]	0.9	158	7.5	○	○
	[B-1]	5.1				
実施例26	[A-3]	0.6	163	12.9	○	○
	[B-1]	5.4				
実施例27	[A-3]	0.9	151	8.7	○	○
	[B-1]	5.1				
実施例28	[A-4]	0.6	154	13.5	○	○
	[B-1]	5.4				
実施例29	[A-4]	0.9	138	9.1	○	○
	[B-1]	5.1				
比較例 8	[B-1]	6.0	202	18.5	×	○

(*) : $\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

請求の範囲

1. テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、

エチレングリコールおよび炭素原子数2～10のアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールからなるジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、

前記ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して0.001～10重量%の範囲にあることを特徴とするポリエステル。

2. ジカルボン酸構成単位が、テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸から誘導されたものであることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル。

3. ジカルボン酸構成単位が、テレフタル酸およびイソフタル酸から誘導されるジカルボン酸構成単位を主たる成分とし、

イソフタル酸から誘導される構成単位の割合が、ジカルボン酸構成単位に対して1～15重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル。

4. ジカルボン酸構成単位が、ナフタレンジカルボン酸およびイソフタル酸から誘導されるジカルボン酸構成単位を主たる成分とし、

ナフタレンジカルボン酸から誘導される構成単位の割合が、ジカルボン酸構成単位に対して100～55重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル。

5. 前記ポリアルキレングリコールの重合度(n)が5～50の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル。

6. 前記ポリアルキレングリコールがポリテトラメチレングリコールである請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル。

7. 請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルからなることを特徴とするプリフォーム。

8. 請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルからなることを特徴とする二軸延伸ボトル。

9. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項8に記載の二軸延伸ボトル。

10. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $15.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項8に記載の二軸延伸ボトル。

11. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項8に記載の二軸延伸ボトル。

atm以下である請求項 8 に記載の二軸延伸ボトル。

1 2. [A] 第 1 ポリエステルとしての請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリエステル: 1 ～ 9 9 重量%、および

[B] テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、

エチレングリコールを含むジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、

ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して 0.001 重量%未満である第 2 ポリエステル: 1 ～ 9 9 重量%

からなることを特徴とするポリエステル組成物。

1 3. [I] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリエステルまたは請求項 1 2 に記載のポリエステル組成物からなる第 1 樹脂層と、

[II] (a) テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸構成単位と、エチレングリコールを含むジオールから誘導されるジオール構成単位とからなり、ポリアルキレングリコールから誘導される構成単位の割合が、ジオール構成単位に対して 0.001 重量%未満である第 2 ポリエステル、(b) ポリアミド、(c) ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂からなる第 2 樹脂層とが積層された多層構造を有するポリ

エステル積層体。

14. 上記ポリエステル積層体がプリフォームであることを特徴とする請求項13に記載のポリエステル積層体。

15. 上記ポリエステル積層体がボトルであることを特徴とする請求項13に記載のポリエステル積層体。

16. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が17. $5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項15に記載のポリエステル積層体。

17. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が15. $0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項15に記載のポリエステル積層体。

18. ボトル胴部の炭酸ガス透過係数が4. $0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項15に記載のポリエステル積層体。

19. 請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル、請求項12に記載のポリエステル組成物または請求項13に記載のポリエステル積層体からプリフォームを製造し、次いでこのプリフォームを加熱後、二軸延伸ブロー成形して延伸ボトルを成形し、さらにこの延

伸ボトルを100℃以上の温度の金型内で保持することを特徴とするポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法。

20. 二軸延伸ブロー成形前に、プリフォーム口栓部を加熱結晶化する請求項19に記載のポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法。

21. 二軸延伸ブロー成形後に、ボトル口栓部を加熱結晶化する請求項19に記載のポリエステル製二軸延伸ボトルの製造方法。

22. 得られたボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $17.5 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項19～21のいずれかに記載の二軸延伸ボトルの製造方法。

23. 得られたボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $15.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項19～21のいずれかに記載の二軸延伸ボトルの製造方法。

24. 得られたボトル胴部の炭酸ガス透過係数が $4.0 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項19～21のいずれかに記載の二軸延伸ボトルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G63/66, C08L67/02, B32B1/02, 27/36, B29C49/08, 49/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G63/66, C08L67/02, B32B1/02, 27/36, B29C49/08, 49/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-306331, A (Istituto Guido Donegani), November 19, 1993 (19. 11. 93), Claim & EP, 492582, A1 & CA, 2058332, A1 & US, 5213856, A	1, 4, 5, 7, 8-11 19 - 24
X	JP, 6-298918, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), October 25, 1994 (25. 10. 94), Claim; column 2, lines 6 to 18 (Family: none)	1-3, 5, 6
X	JP, 7-82389, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), March 28, 1995 (28. 03. 95), Claim; column 4, lines 4 to 17 (Family: none)	1-3, 5, 6
X	JP, 7-90066, A (Toyobo Co., Ltd.), April 4, 1995 (04. 04. 95), Claim; column 3, lines 14 to 24 (Family: none)	1, 4, 5
X	JP, 8-34842, A (Toray Industries, Inc.), February 6, 1996 (06. 02. 96), Claim; column 2, lines 14 to 22 (Family: none)	1, 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 13, 1997 (13. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 20, 1997 (20. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-36123, A (Teijin Ltd.), February 26, 1982 (26. 02. 82), Claim (Family: none)	12
A	JP, 60-8063, A (Toray Industries, Inc.), January 16, 1985 (16. 01. 85), Claim (Family: none)	13 - 18
A	JP, 2-172738, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 4, 1990 (04. 07. 90), Claim & EP, 368278, A1 & CA, 2002369, A1 & US, 5039780, A & US, 5115047, A	13 - 18
Y	JP, 8-3430, A (Akira Kishimoto), January 9, 1996 (09. 01. 96), Claim (Family: none)	19 - 24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 C08G63/66, C08L67/02, B32B1/02, 27/36,
B29C49/08, 49/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 C08G63/66, C08L67/02, B32B1/02, 27/36,
B29C49/08, 49/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 5-306331, A (イステュート グイド ドネガニ) 19. 11月. 1993 (19. 11. 93) 特許請求の範囲 &EP, 492582, A1&CA, 2058332, A1 &US, 5213856, A	1, 4, 5, 7, 8-11 19-24
X	JP, 6-298918, A (三菱レイヨン株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94) 特許請求の範囲、第2欄第6-18行 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6
X	JP, 7-82389, A (三菱レイヨン株式会社) 28. 3月. 1995 (28. 03. 95)	1-3, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 97

国際調査報告の発送日

7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲、第4欄第4-17行 (ファミリーなし)	
X	JP, 7-90066, A (東洋紡績株式会社) 4. 4月. 1995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲、第3欄第14-24行 (ファミリーなし)	1, 4, 5
X	JP, 8-34842, A (東レ株式会社) 6. 2月. 1996 (06. 02. 96) 特許請求の範囲、第2欄第14-22行 (ファミリーなし)	1, 4-6
X	JP, 57-36123, A (帝人株式会社) 26. 2月. 1982 (26. 02. 82) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12
A	JP, 60-8063, A (東レ株式会社) 16. 1月. 1985 (16. 01. 85) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-18
A	JP, 2-172738, A (三井石油化学工業株式会社) 4. 7月. 1990 (04. 07. 90) 特許請求の範囲 &EP, 368278, A1&CA, 2002369, A1 &US, 5039780, A&US, 5115047, A	13-18
Y	JP, 8-3430, A (岸本 昭) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	19-24